

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 39 14 722 A 1

51 Int. Cl. 5:
C 23 C 4/00
C 23 C 4/10
C 23 C 24/00

21 Aktenzeichen: P 39 14 722.3
22 Anmeldetag: 4. 5. 89
43 Offenlegungstag: 8. 11. 90

DE 3914722 A1

71 Anmelder:

Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt
eV, 5300 Bonn, DE; W.C. Heraeus GmbH, 6450
Hanau, DE

74 Vertreter:

Stellrecht, W., Dipl.-Ing. M.Sc.; Griebach, D.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Haecker, W., Dipl.-Phys.;
Böhme, U., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Beck, J.,
Dipl.-Phys.Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 7000 Stuttgart

72 Erfinder:

Henne, Rudolf, Dr., 7030 Böblingen, DE; Weber,
Winfried, Dipl.-Phys., 7022 Leinfelden-Echterdingen,
DE; Schiller, Günter, Dr., 7016 Gerlingen, DE;
Schnurnberger, Werner, Dr., 7000 Stuttgart, DE;
Kabs, Michael, Dr., 6450 Hanau, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zum Auftragen von keramischen Material

Um ein Verfahren zum Auftragen einer Schicht aus keramischem Material auf ein Substrat durch Plasmaspritzen, bei welchem das Material als Spritzgut dem Plasmastrahl zuge-
setzt wird, wobei das Material eine chemische Verbindung
umfaßt, von welcher ein Bestandteil ein nicht-metallisches
Element aus der Gruppe N, C, B oder aus der sechsten oder
siebten Hauptgruppe ist, welche vor Erreichen des
Schmelzpunkts in inerte Umgebung sich zumindest teilwei-
se zersetzt und welche im aufgetragenen Zustand in der fe-
sten Phase vorliegt, derart zu verbessern, daß die von dem
Material umfaßte chemische Verbindung stöchiometrisch,
d. h. nicht zersetzt, auf dem Substrat aufgetragen werden
kann und eine dichte, festhaftende und stabile Schicht bil-
det, wird vorgeschlagen, daß in dem Plasmastrahl zusätzlich
zu dem Spritzgut das nicht-metallische Element in freier,
nicht an ein Fremdelement gebundener Form mitgeführt
wird.

DE 3914722 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Auftragen einer Schicht aus keramischem Material auf ein Substrat durch Plasmaspritzen, bei welchem das Material dem Plasmastrahl zugesetzt wird, wobei das Material eine chemische Verbindung umfaßt, von welcher ein Bestandteil ein nichtmetallisches Element aus der Gruppe N, C, B oder aus der sechsten oder siebten Hauptgruppe ist, welche vor Erreichen des Schmelzpunkts sich zumindest teilweise zersetzt und welche im aufgetragenen Zustand in der festen Phase vorliegt.

Aus der DE-OS 30 24 611 ist ein derartiges Verfahren bekannt, wobei bei diesem Eisenspinell und Kobaltspinell durch Plasmaspritzen bei niedriger Brennerleistung aufgetragen werden. Aufgrund der niedrigen Brennerleistung ist anzunehmen, daß lediglich das Eisenspinell aufgeschmolzen wird, da dieses einen niedrigen Schmelzpunkt aufweist, wogegen das Kobaltspinell in das aufgeschmolzene Eisenspinell lediglich eingebettet wird. Ferner ist damit zu rechnen, daß trotz niedriger Brennerleistung Zersetzungsprodukte des Kobaltspinells vorhanden sind. Beim Plasmaspritzen mit niedriger Brennerleistung ist die Bindung der aufgetragenen Schicht an das Substrat nicht optimal und auch die innere Festigkeit der äußeren Schicht begrenzt. Ferner ist auch die Beschichtungsausbeute sehr gering, da dann, wenn das Spritzgut im noch festen Zustand durch den Plasmastrahl gegen das Substrat geschleudert wird, eine Stoßreflexion am Substrat erfolgt und somit lediglich ein geringer Teil des Spritzguts auf dem Substrat haften bleibt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der gattungsgemäßen Art derart zu verbessern, daß die von dem Material umfaßte chemische Verbindung stöchiometrisch, d. h. nicht zersetzt, auf dem Substrat aufgetragen werden kann und eine dichte, festhaftende und stabile Schicht bildet.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs beschriebenen Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in dem Plasmastrahl zusätzlich zu dem Spritzgut das nichtmetallische Element in freier, nicht an ein Fremdelement gebundener Form mitgeführt wird. Hierdurch wird erreicht, daß durch Zugabe des Elements das Reaktionsgleichgewicht der zum Zersetzen neigenden Verbindung zu der unzersetzten Verbindung hin verschoben wird, so daß diese Verbindung in dem Plasmastrahl auf ausreichend hohe Temperaturen aufgeheizt werden kann, um somit beim Auftreffen auf dem Substrat eine dichte, festhaftende und stabile Schicht zu bilden, die zudem noch im wesentlichen die chemische Verbindung im wesentlichen in unzersetzter Form aufweist.

Zur Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts in Richtung auf die unzersetzte chemische Verbindung ist es besonders vorteilhaft, wenn das nichtmetallische Element in dem Plasmastrahl in dissoziierter Form mitgeführt wird.

Noch besser läßt sich das Reaktionsgleichgewicht dadurch verschieben, daß das nichtmetallische Element in dem Plasmastrahl in ionisierter Form mitgeführt wird.

Grundsätzlich könnte im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens das nichtmetallische Element dem Plasmastrahl beispielsweise mit dem Plasmagasstrom zugeführt werden. Dies würde jedoch Elektrodenmaterialien erfordern, welche durch das nichtmetallische Element nicht angegriffen werden. Aus diesem Grunde ist es vorteilhafter, wenn das nichtmetallische Element dem

Plasmastrahl stromabwärts des Hochstrombogens zugesetzt wird.

Um jedoch das nichtmetallische Element möglichst stark zu erhitzen und somit zumindest in dissoziierter, wenn nicht in ionisierter Form in dem Plasmastrahl mitzuführen, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, daß das nichtmetallische Element dem Plasmastrahl auf seiner dem Hochstrombogen zugewandten Seite und nahe desselben zugesetzt wird.

Als besonders geeignet hat sich ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens erwiesen, bei welchem das nichtmetallische Element in einer dem Plasmabrenner nachgeordneten Lavaldüse dem Plasmastrahl zugesetzt wird.

Ein besonders einfaches Ausführungsbeispiel sieht hierbei vor, daß das nichtmetallische Element mit dem Material zusammen dem Plasmastrahl zugesetzt wird, so daß keine zusätzlichen Vorrichtungen notwendig sind, um das nichtmetallische Element dem Plasmastrahl zuzusetzen, sondern die üblicherweise zum Plasmaspritzen geeigneten Vorrichtungen Verwendung finden können.

Besonders bevorzugt ist im Rahmen der erfindungsgemäßen Lösung ein Ausführungsbeispiel, bei welchem das nichtmetallische Element in Gasform in den Plasmastrahl eingebracht wird, da hierdurch eine gute, gleichmäßige Verteilung und ein leichtes Dissoziieren oder Ionisieren des nichtmetallischen Elements möglich ist.

Beispielsweise ist es somit günstig, wenn das nichtmetallische Element durch ein dieses freisetzendes Gas in den Plasmastrahl eingebracht wird.

Da das als Spritzgut dienende Material üblicherweise in fester Form vorliegt und somit durch ein Fördermedium dem Plasmastrahl zugesetzt werden muß, ist bei einer bevorzugten Lösung vorgesehen, daß das nichtmetallische Element von einem Fördermedium für das Spritzgut umfaßt ist.

Hierbei hat es sich dann als zweckmäßig erwiesen, wenn das Fördermedium für das Spritzgut gasförmig ist.

Im Rahmen der vorstehend beschriebenen Ausführungsbeispiele ist zweckmäßigerweise auch vorgesehen, daß das Spritzgut in pulverförmiger Form vorliegt.

Da im Plasmastrahl üblicherweise relativ hohe Temperaturen vorliegen, können in diesem auch sehr leicht unerwünschte Reaktionen des in diesem mitgeführten nichtmetallischen Elements erfolgen. Aus diesem Grund ist zweckmäßigerweise vorgesehen, daß der Plasmastrahl im wesentlichen frei von chemischen Elementen ist, die mit dem nichtmetallischen Element zu stabilen chemischen Verbindungen reagieren.

Insbesondere ist es hierbei zweckmäßig, wenn der Plasmastrahl im wesentlichen wasserstofffrei ist.

Hinsichtlich der Art des Plasmagases ist zweckmäßigerweise vorgesehen, daß dieses ein Edelgas umfaßt.

Bevorzugte Edelgase sind Argon und Helium, wobei ein besonders bevorzugtes Ausführungsbeispiel vorsieht, daß Helium als die freie Enthalpie erhöhendes Zusatzgas dem Argon als Hauptplasmagas zugegeben wird. Es wäre auch vorteilhaft anstelle von Helium Stickstoff als die freie Enthalpie erhöhendes Zusatzgas dem Argon als Hauptplasmagas zuzugeben.

Um sicherzustellen, daß zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens das nichtmetallische Element in ausreichend hoher Konzentration vorliegt, ist vorzugsweise vorgesehen, daß das gasförmige, nichtmetallische Element mit einem Anteil von mehr als 5% der vom Plasmastrahl umfaßten Gase in diesem mitgeführt wird.

Noch besser ist es, wenn dieser Anteil mehr als 15% der vom Plasmastrahl umfaßten Gase beträgt.

Um sicherzustellen, daß das nichtmetallische Element in dem Plasmastrahl in dissoziierter Form vorliegt, ist vorgesehen, daß der Plasmastrahl eine Dissoziation des nichtmetallischen Elements bewirkende Enthalpie und Temperatur aufweist.

Soll das nichtmetallische Element auch noch ionisiert vorliegen, ist es noch besser, wenn der Plasmastrahl eine Ionisation des nichtmetallischen Elements bewirkende Temperatur und freie Enthalpie aufweist.

Sollte seitens des Plasmabrenners eine ausreichend hohe Temperatur des Plasmastrahls nicht erzielbar sein, so ist es vorteilhaft, wenn zusätzlich eine dem Hochstrombogen nachgeordnete Heizung für den Plasmastrahl vorgesehen ist. Insbesondere ist es hierbei zweckmäßig, wenn die zusätzliche Heizung über Hochfrequenzeinkopplung in den Plasmastrahl erfolgt, wobei dies eine induktive oder eine kapazitive Einkopplung sein kann.

Bislang wurde nichts näheres über die Zusammensetzung der chemischen Verbindung ausgesagt. Als besonders geeignet für die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich eine chemische Verbindung erwiesen, welche ein Metall als weiteres chemisches Element umfaßt. Bevorzugte Materialien sind hierbei oxidische Materialien, wie z. B. Spinelle und Perovskite auf Nickel- oder Kobalt- oder Nickel-Kobalt-Basis. Es ist aber auch denkbar, alle möglichen Arten von Spinellen und Perovskiten gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren aufzutragen. Darüberhinaus gilt dies auch für spinell-ähnliche und perovskit-ähnliche Verbindungen, sowie auch für nichtoxidische Verbindungen, wie beispielsweise Nitride, Halogenide, Carbide etc., wobei dann als nichtmetallisches Element vom Plasmastrahl Stickstoff bzw. Halogene bzw. Methan oder Acetylen mitgeführt werden.

All diese Verbindungen lassen sich vorzugsweise dadurch charakterisieren, daß die chemische Verbindung im Bereich der Schmelztemperatur eine im Bereich von Null oder darüber liegende freie Bildungsenthalpie aufweist, d. h., daß es sich um eine chemische Verbindung handelt, die bei Erhitzung zum Zersetzen neigt.

Um eine gut haftende Schicht auf dem Substrat zu erreichen ist es, wie bereits eingangs erwähnt, notwendig, das Spritzgut auf eine möglichst hohe Temperatur zu erhitzen, wobei allerdings noch keine merkliche Materialverdampfung erfolgen darf. Aus diesem Grund ist es vorteilhaft, wenn die chemische Verbindung in dem Plasmastrahl auf mindestens ungefähr 500°C erhitzt wird, noch besser ist es, wenn die chemische Verbindung auf mindestens 1000°C, oder noch besser auf mindestens 1500°C oder am besten auf mindestens 2000°C erhitzt wird.

Die besten Hafteigenschaften der Schichten werden dann erreicht, wenn die chemische Verbindung in dem Plasmastrahl mindestens auf eine Temperatur im Bereich ihres Schmelzpunkts erhitzt wird.

Die besten Ergebnisse lassen sich dann erzielen, wenn die chemische Verbindung mindestens auf eine ihrem Schmelzpunkt entsprechende Temperatur erhitzt wird.

Eine Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt insbesondere dann, wenn das Material als katalytisch aktive Beschichtung dient.

Ein weiteres Ausführungsbeispiel sieht vor, daß das Material als elektrokatalytisch aktive Beschichtung dient.

Andere, im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfah-

rens bevorzugte Ausführungsbeispiele sehen vor, daß das Material als tribologisch wirksame Beschichtung dient.

Bei einem weiteren Ausführungsbeispiel dient das Material als supraleitende Beschichtung.

Das Plasmaspritzen beim erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise in Vakuum durchgeführt.

Besonders gute Ergebnisse im Rahmen der vorliegenden Erfindung ergeben sich dann, wenn das Plasmaspritzen mit einem Überschallstrahl durchgeführt wird, da dann auf dem Substrat sehr fest haftende Schichten erreichbar sind.

Weitere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung sind Gegenstand der nachfolgenden Beschreibung im Zusammenhang mit den zeichnerischen Darstellungen. In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1 Eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und

Fig. 2 ein Röntgendiffraktogramm, wobei

2a das Röntgendiffraktogramm von bei 400° hergestelltem Pulver von Kobaltspinell,

2b das Röntgendiffraktogramm einer aufgetragenen Schicht von Kobaltspinell mit Argon als Plasmagas und Argon als Trägergas für das Spritzgut,

2c das Röntgendiffraktogramm einer aufgetragenen Schicht aus Kobaltspinell mit Argon und Wasserstoff als Plasmagas und Argon als Trägergas für das Spritzgut, und

2d das Röntgendiffraktogramm einer aufgetragenen Schicht mit Argon plus Helium als Plasmagas und Argon und Sauerstoff als Trägergas für das Spritzgut zeigt.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt — wie in Fig. 1 schematisch dargestellt — eine Vakuumkammer 10, welche mittels eines Vakuumpumpsystems 12 auf einen vorwählbaren Druck evakuierbar ist. In dieser Vakuumkammer 10 ist ferner ein Plasmabrenner 14 angeordnet, welcher einen Plasmastrahl 16 erzeugt, der auf ein ebenfalls in der Vakuumkammer 10 angeordnetes Substrat 18 trifft, welches seinerseits mit einer Bewegungsvorrichtung 20 relativ zum Plasmastrahl 16 in einer senkrecht zu einer Längsachse 22 des Plasmastrahls 16 verlaufenden Ebene bewegbar ist. In diesem Plasmastrahl 16 wird ein Spritzgutstrahl 24 aus Partikeln eines aufzutragenden Materials mitgeführt, welches beim Auftreffen auf das Substrat 18 eine Beschichtung 26 aus diesem Material erzeugt.

Der Plasmabrenner 14 umfaßt seinerseits ein rohrstückähnliches Gehäuse 28, in welchem eine hülsenförmige, einen sich zu einem dem Substrat 18 zugewandten Ende 30 des Gehäuses 28 hin konisch verengenden Gaskanal 32 aufweisende Anode 34 angeordnet ist. In den Gaskanal 32 ragt von einer, dem Ende 30 gegenüberliegenden Rückseite eine stiftförmige Kathode 36, wobei zwischen der Anode 34 und der Kathode 36 ein Ringspalt 38 verbleibt, durch welchen ein Plasmagasstrom 40 in den Gaskanal 32 eintreten kann. Der Plasmagasstrom 40 wird diesem Ringspalt 38 über einen Ringraum 42 zwischen der Kathode 36 und dem Gehäuse 28 zugeführt. Die Gaszufuhr zu diesem Ringraum 42 erfolgt in an sich bekannter Weise über eine als Ganzes mit 44 bezeichnete Plasmabrenner-Versorgungseinrichtung, welche auch die notwendige Spannung zwischen der Anode 34 und der Kathode 36 zur Verfügung stellt und außerdem einen Kühlkanal 46 in der Kathode 36 mit Kühlflüssigkeit versorgt.

Der Gaskanal 32 der Anode setzt sich zum Substrat 18 hin fort in einem Düsenkanal 48 einer sich unmittel-

bar an die Anode 34 anschließenden Lavaldüse 50, aus welcher dann der im wesentlichen parallele Plasmastrahl 16 austritt. Die Lavaldüse 50 und der Gaskanal 32 sind dabei koaxial zur Längsachse 22 des Plasmastrahls 16 angeordnet.

Zur Zufuhr des den Spritzgutstrahl 24 bildenden Spritzguts ist zumindest ein erster in den Düsenkanal 48 der Lavaldüse 50 mündender Einlaßkanal 52 vorgesehen, welcher über eine erste Zuführeinrichtung 54 versorgt wird. Es ist aber auch noch zusätzlich möglich, auf der dem Substrat 18 zugewandten Seite des ersten Einlaßkanals 52 einen zweiten Einlaßkanal 56 vorzusehen, welcher über eine zweite Zuführeinrichtung 58 versorgt wird.

Das Plasmaspritzen mit einem Plasmabrenner 14 in der Vakuumkammer 10 ist ausführlich in der DE-OS 35 38 309 beschrieben. Ferner findet sich eine ausführliche Darstellung der Funktion und Betriebsweise des Plasmabrenners in dem Artikel W. Mayr und R. Henne "Investigation of a VPS burner with laval nozzle by means of an automated laser doppler measuring equipment" Proc. Ist. Plasmatechnik Symposium, Luzern, 1988.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand von Kobaltspinell (Co_3O_4) im einzelnen beschrieben. Dieses Kobaltspinell wird dabei auf ein Substrat als Beschichtung aufgetragen. Die Zugabe des Kobaltspinells kann beispielsweise über die erste Zuführeinrichtung 54 und den ersten Einlaßkanal 52 erfolgen, wobei das Kobaltspinell in Pulverform vorliegt und mittels eines Trägergases von der ersten Zuführeinrichtung 54 zum ersten Einlaßkanal 52 und von dort in die Lavaldüse gefördert wird. Als Trägergas für das pulverförmige Kobaltspinell wird vorzugsweise eine Gas Mischung aus 80% O_2 und 20% Ar verwendet. Dieser Sauerstoff (O_2) stellt dabei das im Plasmastrahl 16 zusätzlich zu dem Spritzgut mitgeführte nichtmetallische Element in freier, nicht an ein Fremdelement gebundener Form dar.

Der Brenner wird hierbei mit einem Plasmagasstrom betrieben, welcher vorzugsweise Argon als Hauptgas umfaßt. Zur Enthalpie-Erhöhung kann zusätzlich noch Helium zugegeben werden. Es wäre auch möglich, noch Stickstoff zur Enthalpie-Erhöhung zuzugeben.

Vorzugsweise ist der Plasmabrenner 14 so zu betreiben, daß sich ein langer laminarer, parallel zur Längsachse 22 verlaufender Plasmastrahl ausbildet, welcher im Vakuum eine Geschwindigkeit von 2000 bis 3000 Meter pro Sekunde aufweisen kann. Zusätzlich ist die Zuführung des Spritzguts, d. h. des Kobaltspinells so vorzunehmen, daß ebenfalls ein nahe der Längsachse 22 verlaufender achsennaher Spritzgutstrahl 24 entsteht, wobei sich dann Spritzgutgeschwindigkeiten bis ungefähr 1000 m/sec ergeben und dieser Spritzgutstrahl 24 dann durch den diesen umgebenden Teil des Plasmastrahls 16 geschützt ist. Die Zeit, die das Spritzgut zwischen seiner Injektion in die Lavaldüse 50 und seinem Auftreffen auf dem Substrat 18 im Plasmastrahl 16 verbringt, beträgt dann weniger als 10^{-3} Sekunden.

Während dieser kurzen Aufenthaltszeit des Spritzguts im Plasmastrahl 16 erfolgt erfindungsgemäß ein Aufheizen des Spritzguts in den Bereich der Schmelztemperatur, vorzugsweise eine Aufschmelzung des Spritzguts, so daß dieses während der Verweilzeit im Plasmastrahl 16 in schmelzflüssigem Zustand vorliegt.

Durch die kurze Aufenthaltszeit des Spritzguts im Plasmastrahl wird bereits die Zeit, die dem Spritzgut zur Zersetzung zur Verfügung steht, sehr kurz gehalten. Darüberhinaus wirkt der in erfindungsgemäßer Weise

beim Plasmaspritzen von Kobaltspinell vom Plasmastrahl mitgeführte Sauerstoff der Zersetzung des Kobaltspinells entgegen, da er das Dissoziations- oder Zersetzungsgleichgewicht zum unzersetzten Kobaltspinell hin verschiebt.

Vorzugsweise ist hierbei die Leistung des Plasmabrenners 14 so, daß das Plasma im Plasmastrahl genügend heiß und enthalpiereich ist, um dem stromabwärts dem Plasmastrahl 16 zugeführten Sauerstoff zu dissoziieren und zu ionisieren und damit besonders für die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts des Kobaltspinells zum Oxid hin, d. h. also zum unzersetzten Kobaltspinell hin, zu verschieben oder eine Rückoxidation eventuell unstöchiometrisch gewordener Oxide durchzuführen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren darf insbesondere zur Enthalpiesteigerung des Plasmabrenners 14 kein Wasserstoff dem Plasmagasstrom zugesetzt werden, da dieser mit dem über das Trägergas zugeführten Sauerstoff zu Wasser reagieren würde.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich besonders deutlich durch einen Vergleich einer Beschichtung 26, aufgetragen durch das erfindungsgemäße Verfahren, mit Verfahren vergleichen, bei welchen im Plasmastrahl 16 kein Sauerstoff mitgeführt wurde. Fig. 2d zeigt dabei ein Röntgendiffraktogramm von Kobaltspinell, aufgetragen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, wobei deutlich zu erkennen ist, daß im wesentlichen die Reflexe von Kobaltspinell (gekennzeichnet durch ●) vorliegen, während bei den Verfahren, bei denen kein Sauerstoff im Plasmastrahl 16 mitgeführt wurde (Fig. 2b und 2c) deutlich die Reflexe von CoO (gekennzeichnet durch ○) und Co (gekennzeichnet durch ▽) gegenüber den Reflexen von Kobaltspinell (●) überwiegen, woraus eindeutig zu ersehen ist, daß das erfindungsgemäße Verfahren die Zersetzung von Kobaltspinell beim Plasmaspritzen nachweislich verhindert.

Die Schicht aus Kobaltspinell, deren Röntgendiffraktogramm Fig. 2d zeigt, wurde mit folgenden Parametern erreicht: Leistung des Plasmabrenners 14, 30 kW, Druck in der Vakuumkammer 10, 50 mbar, Plasmagas aus Argon und Helium und Trägergas für das pulverförmige Kobaltspinell aus 80% O_2 und 20% Ar. Die Schichtdicke betrug 200 μm und zeigte eine sehr dichte Struktur, wobei sie fest auf Nickel als Substrat gebunden war. Die bevorzugte Größenordnung für das Schichtwachstum beträgt 10 $\mu\text{m}/\text{sec}$ auf einer Fläche von 10 cm^2 , so daß in kontrollierbarer thermischer Substratbeaufschlagung in einem Arbeitsgang die gewünschte Schicht aufgetragen werden kann, ohne daß beispielsweise eine Nachbehandlung erforderlich ist.

In Abwandlung des vorstehend beschriebenen Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es jedoch auch möglich, das Spritzgut über die zweite Zuführeinrichtung 58 und den zweiten Einlaßkanal 56 dem Plasmastrahl 16 zuzusetzen, wobei als Trägergas lediglich Argon dient, und den Sauerstoff separat über die erste Zuführeinrichtung 54 und den ersten Einlaßkanal 52, d. h. also auf der "heißeren" Seite des Plasmastrahls zuzusetzen, da der Sauerstoff zur Dissoziation und Ionisation sehr hohe Temperaturen benötigt, während die Temperaturen für das Spritzgut niedriger gewählt sein können, insbesondere wenn dieses nicht Kobaltspinell sondern ein Material mit niedrigerer Schmelztemperatur ist.

Alternativ dazu ist es ebenfalls möglich, zwei unterschiedliche Materialien über die erste Zuführeinrichtung

tung 54 und über die zweite Zuführeinrichtung 58 zuzuführen, wobei das nichtmetallische Element entweder im Trägergas des einen oder des anderen zugeführt werden kann oder in beiden ein jeweils für das jeweilige Material geeignetes, nichtmetallisches Element.

Eine weitere Abwandlung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht dann, wenn der Plasmabrenner 14 keine ausreichenden Temperaturen und Enthalpien erzeugt, vor, daß der Plasmastrom 16 stromabwärts der Lavaldüse durch eine zusätzliche Heizung 60 noch aufgeheizt wird, wobei es bei dieser Heizung sich beispielsweise um eine Vorrichtung zur Einkopplung von Hochfrequenz in den Plasmastrahl 16 handelt und dies auf kapazitivem Wege oder induktivem Wege erfolgen kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Auftragen einer Schicht aus keramischem Material auf ein Substrat durch Plasmaspritzen, bei welchem das Material als Spritzgut dem Plasmastrahl zugesetzt wird, wobei das Material eine chemische Verbindung umfaßt, von welcher ein Bestandteil ein nicht-metallisches Element aus der Gruppe N, C, B oder aus der sechsten oder siebten Hauptgruppe ist, welche vor Erreichen des Schmelzpunkts in inerte Umgebung sich zumindest teilweise zersetzt und welche im aufgetragenen Zustand in der festen Phase vorliegt, **dadurch gekennzeichnet**, daß in dem Plasmastrahl zusätzlich zu dem Spritzgut das nichtmetallische Element in freier, nicht an ein Fremdelement gebundener Form mitgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtmetallische Element in dem Plasmastrahl in dissoziierter Form mitgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtmetallische Element in dem Plasmastrahl in ionisierter Form mitgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtmetallische Element dem Plasmastrahl stromabwärts des Hochstrombogens zugesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtmetallische Element dem Plasmastrahl auf seiner dem Hochstrombogen zugewandten Seite und nahe desselben zugesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtmetallische Element in einer dem Plasmabrenner nachgeordneten Lavaldüse dem Plasmastrahl zugesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtmetallische Element mit dem Spritzgut zusammen dem Plasmastrahl zugesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtmetallische Element in Gasform in den Plasmastrahl eingebracht wird.
9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtmetallische Element durch ein dieses freisetzendes Gas in den Plasmastrahl eingebracht wird.
10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtmetallische Element von einem Fördermedium für das Spritzgut umfaßt ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Fördermedium für das Spritzgut gasförmig ist.

12. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das dem Plasmastrahl zugesetzte Spritzgut pulverförmig ist.

13. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Plasmastrahl im wesentlichen frei von chemischen Elementen ist, die mit dem nichtmetallischen Element zu stabilen chemischen Verbindungen reagieren.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Plasmastrahl im wesentlichen wasserstofffrei ist.

15. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein zum Plasmaspritzen verwendetes Plasmagas ein Edelgas umfaßt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasmagas Argon umfaßt.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasmagas Helium umfaßt.

18. Verfahren nach Anspruch 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, daß Helium oder Stickstoff als die freie Enthalpie erhöhendes Zusatzgas dem Argon als Hauptplasmagas zugegeben wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige, nichtmetallische Element mit einem Anteil von mehr als 5% der vom Plasmastrahl umfaßten Gase in diesen mitgeführt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das gasförmige, nichtmetallische Element mit einem Anteil von mehr als 15% der vom Plasmastrahl umfaßten Gase in diesen mitgeführt wird.

21. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Plasmastrahl eine Dissoziation des nichtmetallischen Elements bewirkende Enthalpie und Temperatur aufweist.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Plasmastrahl eine Ionisation des nichtmetallischen Elements bewirkende Enthalpie und Temperatur aufweist.

23. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine dem Hochstrombogen nachgeordnete zusätzliche Heizung für den Plasmastrahl vorgesehen ist.

24. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Heizung über eine Hochfrequenzeinkopplung in den Plasmastrahl erfolgt.

25. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Verbindung ein Metall als weiteres chemisches Element umfaßt.

26. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Verbindung im Bereich der Schmelztemperatur eine im Bereich von Null und darüber liegende freie Bildungsenthalpie aufweist.

27. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Verbindung in dem Plasmastrahl auf mindestens ungefähr 500°C erhitzt wird.

28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Verbindung in dem

Plasmastrahl auf mindestens ungefähr 1000°C erhitzt wird.

29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Verbindung in dem Plasmastrahl auf mindestens ungefähr 1500°C erhitzt wird. 5

30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Verbindung in dem Plasmastrahl auf mindestens ungefähr 2000°C erhitzt wird. 10

31. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Verbindung in dem Plasmastrahl mindestens auf eine Temperatur im Bereich ihres Schmelzpunkts erhitzt wird. 15

32. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Verbindung mindestens auf eine ihrem Schmelzpunkt entsprechende Temperatur erhitzt wird.

33. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Material als katalytisch aktive Beschichtung dient. 20

34. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, das Material als elektrokatalytisch aktive Beschichtung dient. 25

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß das Material als tribologisch wirksame Beschichtung dient.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß das Material als supraleitende Beschichtung dient. 30

37. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasmaspritzen in Vakuum durchgeführt wird.

38. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasmaspritzen mit einem Überschallstrahl durchgeführt wird. 35

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65



